Ueber einige

disubstituirte Aminoacetone

und deren Derivate.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Wilhelm Pogge

aus Schwaan i. M.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1896.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Seinem lieben Schwiegervater

Herrn Apotheker Carl Masch

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0160

Einleitung.

Ueber Aminoacetone und nahe verwandte Körper ist schon viel gearbeitet worden, und die angestellten Untersuchungen haben zur Darstellung einer ganzen Reihe hierher gehöriger Verbindungen geführt.

Der einfachste Repräsentant derselben ist das Aminoaceton selbst, welches zuerst von Ch. Chloez[1] durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Chloraceton erhalten wurde.

Später zeigten jedoch S. Gabriel und G. Pinkus[2], dass auf diese Weise das Aminoaceton entweder günstigenfalls nur in geringer Menge entstehe oder doch sehr bald weitere Umbildungen erfahre; dieselben schlugen deshalb ein anderes Verfahren ein und erhielten das Aminoaceton nach zwei Methoden, die übereinstimmende Resultate lieferten. Sie stellten es einmal dar durch Spaltung von Acetonylphtalimid mit Salzsäure; dasselbe zerfällt in Phtalsäure und salzsaures Aminoaceton

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-CH_2.CO.CH_3+HCl+2H_2O=$$
$$C_6H_4(COOH)_2+CH_3.CO.CH_2NH_2HCl.$$

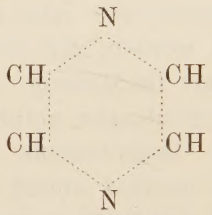
[1] Annalen chim. phys. (6), 9, 159.

[2] Berichte 26, 2197.

Dasselbe Product erhielten sie durch Reduction von Isonitrosoaceton mit rauchender Salzsäure und Zinnchlorür.

$$CH_3 . CO . CH . NOH + 2\,Sn\,Cl_2 + 5\,H\,Cl =$$
$$CH_3 . CO . CH_2 . NH_2 . HCl + H_2O + 2\,Sn\,Cl_4.$$

Das freie Aminoaceton bekamen sie auf Zusatz von Kalilauge zu einer concentrirten Lösung des Chlorhydrates als dickflüssiges, braunes Oel, welches selbst unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillirt werden konnte. Die Base besitzt stark reduzirende Eigenschaften. Das freie Aminoaceton geht leicht durch Condensation über in Dimethylpyrazin, ein Derivat des Pyrazins, welches sich vom Pyridin ableitet durch Ersatz der Methingruppe in der Parastellung durch Stickstoff und also folgende Constitution besitzt:



$$2\,NH_2 . CH_2\,CO . CH_3 = C_4\,H_2\,(CH_3)_2\,N_2 + 2\,H_2\,O + H_2.$$

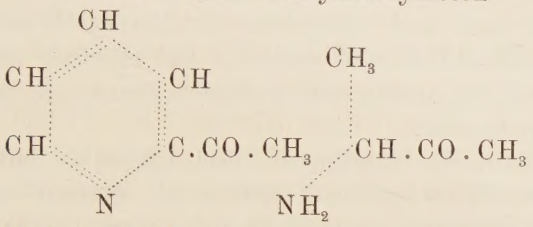
Die Umsetzung geht jedoch nicht glatt im Sinne dieser Gleichung vor sich. Da man beim Eindampfen der Lösung des Aminoacetons mit Alkali nur etwa 10 % Dimethylpyrazin erhält, so hat also ersteres eine complexe Zersetzung erlitten. Weil nun bei der Condensation nicht nur Wasser, sondern auch Wasserstoff abgegeben werden muss, so schien es einleuchtend, die Ausbeute durch Oxydationsmittel steigern zu können, und dies wurde auch in Wirklichkeit durch Zusatz von Sublimat erreicht.

Ein höheres Homologes des Aminoacetons ist das Aminomethylpropylketon, welches ebenfalls von S. Gabriel und G. Pinkus[1] durch Reduction von Isonitrosomethylpropylketon mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten wurde.

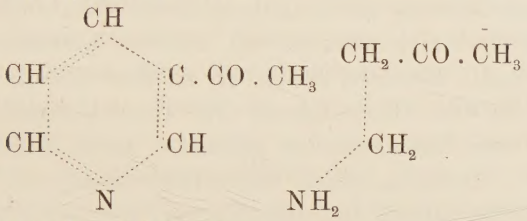
Ferner gehören hierher das α- und β-Methylpyridyl-

[1] Berichte 26, 2208.

keton, welche man sich abgeleitet denken kann von einem noch nicht bekannten Aminoaethylmethylketon



α-Methylpyridylketon.



β-Methylpyridylketon.

Das α-Methylpyridylketon wurde von Engler und Rosumoff[1] durch trockene Destillation von picolinsaurem und essigsaurem Calcium, das β-Methylpyridylketon auf gleiche Weise aus nicotinsaurem und essigsaurem Calcium von Engler und Kiby[2] erhalten. Diesen beiden Körpern reihen sich an das α-Phenylpyridylketon, welches von Skraub und Cobenzl[3] erhalten wurde, und das β-Phenylpyridylketon, welches von Bernthsen und Mettegang[4] durch Erhitzen der Benzoylpicolinsäure unter Kohlensäureabspaltung als basisches Oel dargestellt ist.

Auch das Eso-Aminoacetophenon, welches von E. Braun und Victor Meyer[5] erhalten wurde, verdient hier erwähnt zu werden. Die genannten Autoren erhielten das salzsaure Salz der Base durch Reduction des Isonitrosoacetophenons mit Zinn und Salzsäure in salzsaurer

[1] Berichte 24, 2527.
[2] Berichte 22, 597.
[3] Monatshefte 4, 436—479.
[4] Berichte 20, 1208.
[5] Berichte 21, 1269.

Lösung. Aus dem salzsauren Salz fällten sie mit Natronlauge das freie Eso-Aminoacetophenon, welches aber beim Trocknen aus zwei Molekülen ein Molekül Wasser und zwei Atome Wasserstoff verliert. Sie erhielten die Base auch durch Behandeln von Bromacetophenon mit alkoholischem Ammoniak.

In den bisher erwähnten Verbindungen ist immer nur ein Ammoniakrest und ein Ketonrest mit einander vereinigt. Es giebt nun auch Verbindungen, in denen einmal zwei Ammoniakreste und ein Ketonrest, andrerseits auch solche, in denen ein Ammoniakrest und mehrere Ketonreste vorhanden sind. Ersteres finden wir in dem Diaminoaceton, letzteres in dem Diacetonamin und Triacetonamin.

Zu dem Diaminoaceton gelangte durch Zufall Rügheimer[1]. Derselbe erhielt durch Einwirkung von Hippursäure auf Natriumäthylat einen Körper, welcher sich seinen Eigenschaften nach als Abkömmling des Tetrols

$$\begin{matrix} CH=CH \\ | \quad | \\ CH=CH \end{matrix}$$

charakterisirte, und zwar als ein Dibenzamidodioxytetrol

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.NH.C=C.OH \\ \qquad\quad | \quad | \\ \qquad OH.C=C.NH.CO.C_6H_5. \end{matrix}$$

Die durch Säuren eintretende Zersetzung liess jedoch statt der Hydroxylgruppen Ketongruppen in dieser Verbindung vermuthen, es entsteht nämlich bei der Zersetzung Benzoesäure und Diaminoaceton

$$\begin{matrix} CO-CH.NH.CO.C_6H_5 + 3H_2O = \\ | \quad | \\ C_6H_5CO.NH.CH-CO \end{matrix}$$

$$2C_6H_5.COOH + NH_2.CH_2.CO.CH_2.NH_2 + CO_2.$$

Das freie Diaminoaceton ist nicht isolirt worden. Aus den durch Schwefelsäure, Eisessig und Wasser erhaltenen Zersetzungsproducten scheidet sich nach Ausschütteln der

[1] Berichte 21, 3328.

Benzoesäure mit Aether das schwefelsaure Diaminoaceton als zähflüssige Masse ab, welche ein gut krystallisirendes Platinsalz liefert.

Das Diacetonamin $CH_3 . CO . CH_2 C(CH_3)_2 NH_2$ und das Triacetonamin $NH<\begin{matrix}C(CH_3)_2 . CH_2\\C(CH_3)_2 . CH_2\end{matrix}>CO$ sind von Heintz[1] dargestellt worden. Derselbe erhielt ein Gemisch der Platinsalze beider Verbindungen, indem er mit Ammoniak versetztes Aceton mehrere Stnnden im Wasserbade erhitzte, das Aceton abdestillirte, mit Alkohol auszog und mit Platinchlorid versetzte. Eingehende Untersuchungen von Heintz[2] zeigten dann, dass bei Einwirkung von Ammoniak auf aetherisches Aceton in der Kälte, desgleichen bei Destillation eines Gemisches von wässrigem Ammoniak und Aceton nur Diacetonamin gebildet wird. Er leitete Ammoniak auf schwach siedendes Aceton, die Dämpfe passirten einen Kühler, der von siedendem Wasser umgeben war, und wurden in einem zweiten Kühler verdichtet. Nach später von Heintz[3] angestellten Untersuchungen erhält man das Triacetonamin durch anhaltendes Erhitzen der Lösung von Diacetonamin mit Aceton am Rückflusskühler.

Von dem Diacetonamin sind auch substituirte Verbindungen dargestellt und genauer untersucht worden.

Das Methyldiacetonamin

$$CH_3 . CO . CH_2 C(CH_3)_2 NH . CH_3$$

entsteht nach Götschmann[4] neben anderen Basen, wenn man Aceton, welches Methylamin absorbirt enthält, zwei Monate stehen lässt. Aus dem Gemisch der Platinsalze scheidet sich das des Methyldiacetonamins als das am leichtesten lösliche zuletzt aus.

Das Aethyldiacetonamin

$$CH_3 . CO . CH_2 . C . (CH_3)_2 NH . C_2 H_5$$

---

[1] Annalen 174, 144.
[2] Annalen 174, 154.
[3] Annalen 178, 315.
[4] Annalen 197, 38.

erhielt Eppinger[1] durch sechsstündiges Erhitzen von Aethylamingas mit Aceton auf 80° C. Durch alkoholisches Platinchlorid fällt ein gelber Niederschlag, aus dem nach dem Waschen mit Aether-Alkohol das leicht lösliche Aethylaminplatinchlorid von dem schwerer löslichen Aethyldiacetonaminplatinchlorid getrennt werden kann. Die freie Base zerfällt leicht in Aethylamin und Mesityloxyd.

Ein disubstituirtes Diacetonamin wurde von Götschmann[2] in dem Dimethyldiacetonamin

$$CH_3 . CO . CH_2 . C(CH_3)_2 N(CH_3)_2$$

dargestellt. Er erhielt dasselbe durch Einwirkung von Dimethylamin auf Aceton in der Kälte. Aus dem Reactionsproduct entsteht mit Platinchlorid eine Doppelverbindung von Dimethylamin-Dimethyldiacetonaminplatinchlorid. Wird diese mit Schwefelwasserstoff zersetzt und mit Goldchlorid behandelt, so fällt das Goldsalz des Dimethyldiacetonamins aus, während das des Dimethylamins in Lösung bleibt. Die freie Base zerfällt sofort in Dimethylamin und Mesityloxyd.

Das Diaethyldiacetonamin ist nicht dargestellt worden. Nach von Eppinger[3] angestellten Untersuchungen wirkt Diaethylamin auf Diacetonamin nicht mehr ein.

Zu den disubstituirten Aminoacetonen gehört auch das von R. Stoermer und O. Burkert[4] dargestellte Piperidoaceton $C_5H_{10}N . CH_2 . CO . CH_3$. Dasselbe wurde erhalten durch Einwirkung von Monochloraceton auf Piperidin und bildet eine bei 195°—197° C. siedende Flüssigkeit mit stark reducirenden Eigenschaften.

Später stellten R. Stoermer und O. Dzimski[5] von den disubstituirten Aminoacetonen durch Einwirkung von

---

[1] Annalen 204, 51.
[2] Annalen 197, 28.
[3] Annalen 204, 63.
[4] Berichte 28, 1250.
[5] Berichte 28, 2223.

Chloraceton auf Dimethyl- und Diaethylamin das Dimethyl-$(CH_3)_2.N.CH_2.CO.CH_3$ resp. Diaethylaminoaceton $(C_2H_5)_2N.CH_2.CO.CH_3$ dar, welche viel Aehnlichkeit mit dem Piperidoaceton aufweisen.

An diese Arbeiten schliessen sich die Untersuchungen, die den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung bilden und die auf Veranlassung von Herrn Dr. Stoermer unternommen wurden, eng an und setzen dieselben mit den höheren Homologen derselben Reihe weiter fort. Es gelangten dabei zur Verwendung das Dinormalpropyl-, das Diisobutyl- und das Diisoamylamin, welche von den höheren secundären Aminen am leichtesten zugänglich sind.

Die resultirenden Verbindungen und ihre Derivate weisen zahlreiche Analogien auf mit den entsprechenden Dimethyl- und Diaethyl-Verbindungen und deren Derivaten.

Da sie einen höheren Kohlenstoffgehalt besitzen, so war zu erwarten, dass ihre Siedepunkte auch entsprechend höher liegen würden, und dass dem Diisoamylaminoaceton der höchste Siedepunkt zukommen würde. Während die Siedepunkte anfangs gleichmässig steigen, ist die Zunahme bei den Endgliedern, welche keine normalen Kohlenstoffketten mehr enthalten, eine geringere. Auch die Löslichkeit in Wasser zeigt eine gradweise Verschiedenheit und zwar so, dass das Dimethylaminoaceton, als Anfangsglied, in Wasser leicht, das Diamylaminoaceton als Endglied darin kaum noch löslich ist.

Die im Folgenden beschriebenen disubstituirten Aminoacetone sind nicht nur solche mit gleichen Radikalen, sondern es sind auch Verbindungen mit gemischten Radikalen dargestellt und beschrieben worden. Die Darstellung der letzteren geschah nach dem von A. W. von Hofmann[1] angegebenen Princip der Zersetzung quaternärer Ammoniumhydroxyde mit gemischten Radikalen, nach welchem dieselben beim Erhitzen so zerlegt werden, dass einer der höheren Kohlenwasserstoffe in Form von Alkylen

[1] Berichte, 14, 494.

abgespalten wird, während Methyl immer am Stickstoff stehen bleibt. Zur Ausführung dieser Synthesen wurden die Jodmethylate mit Silberoxyd entjodet und durch Desillation gespalten. Es resultirten alsdann tertiäre Basen, welche am Stickstoff ausser dem Acetonrest zwei verschiedene Radicale gebunden enthielten. Es wurden auf diese Weise das Methylpropyl, — Methylbutyl und Methylamylaminoaceton und aus dem letzteren durch Wiederholung des Verfahrens das schon bekannte Dimethylaminoaceton dargestellt.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Monochloraceton auf Dinormalpropylamin.

Dinormalpropylaminoaceton.

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!>\!N-CH_2.CO.CH_3.$$

Monochloraceton und Dinormalpropylamin wirken so aufeinander ein, dass ein Molekül des ersteren mit zwei Molekülen des letzteren in Reaction tritt. Das Chloratom des Chloracetons tritt mit dem noch übrigen Wasserstoffatom des secundären Amins zu Salzsäure zusammen, während sich die Reste unter Bildung von Dipropylaminoaceton zusammenlagern. Die freie Salzsäure wird durch ein zweites Molekül Dipropylamin gebunden, und es entsteht so als Nebenproduct salzsaures Dipropylamin. Die Umsetzung geschieht nach folgender Gleichung:

$$2(C_3H_7)_2NH + CH_2Cl.CO.CH_3 =$$
$$(C_3H_7)_2N.CH_2.CO.CH_3 + (C_3H_7)_2NH.HCl.$$

Zur Darstellung verfährt man folgendermassen. In einen Kolben, welcher durch einen Vorstoss einerseits mit einem Rückflusskühler, andrerseits mit einem Tropftrichter verbunden ist, bringt man 50 Gramm Dipropylamin und vermischt dasselbe mit dem gleichen Volumen Aether.

Zu diesem Gemisch lässt man aus dem Tropftrichter allmählig 21,7 g Monochloraceton hinzufliessen. Die Reaction beginnt schon in der Kälte, es scheidet sich salzsaures Dipropylamin aus, doch muss man, um die Umsetzung vollständig zu machen, noch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzen, bis der Geruch des Chloracetons vollständig verschwunden ist. Das Gemisch färbt sich hierbei stark braun. Alsdann wird von dem abgeschiedenen, salzsauren Salz abgesogen und mit Aether reichlich nachgespült. Die abgesogene Flüssigkeit enthält nun das Dipropylaminoaceton in ätherischer Lösung, und man würde nach dem Abdestilliren des Aethers diese Verbindung rein erhalten müssen. Dies erwies sich jedoch als nicht zutreffend, denn die so erhaltene Flüssigkeit enthielt immer noch salzsaures Dipropylamin gelöst, welches sich nach kurzer Zeit ausschied. Um dieses gänzlich zu entfernen, wurde das erhaltene Product im Vacuum destillirt. Es zeigte sich jedoch, dass auch hierbei das salzsaure Salz mit überging. Durch Destillation mit Wasserdämpfen gelang es endlich, die Verbindung ganz vom salzsauren Dipropylamin zu befreien, indem erstere allein mit den Wasserdämpfen überging, während letzteres als Salz einer starken Base durch Wasser nicht oder doch nicht wesentlich hydrolytisch gespalten wird.

Das Destillat, welches auf dem Wasser schwimmend das Dipropylaminoaceton enthält, wird nun mit einigen Stücken festen Aetzkalis versetzt, um etwa noch im Wasser gelöste Antheile dieser Verbindung abzuscheiden. Dann wird dieselbe mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherauszug der Destillation unterworfen. Sobald der Aether abdestillirt ist, steigt das Thermometer sehr schnell, und der Rest geht alsdann zum grössten Theil bei ungefähr 188° C. über. Das so erhaltene Product enthält nun noch Spuren von Wasser. Um es ganz rein zu bekommen, muss man es einige Zeit über Kaliumkarbonat

trocknen und dann nochmals destilliren. Hierbei geht es constant bei 188° C. über.

Das so gewonnene Dipropylaminoaceton ist eine Verbindung, welche den Charakter einer tertiären Base und eines Ketons in sich vereinigt. Man kann es auffassen als Ammoniak, in dem zwei Wasserstoffatome durch Propyl, das dritte durch den Acetonrest ersetzt ist, und man wird hiernach von dieser Verbindung sowohl Salze wie auch ketonartige Derivate erwarten können. Beiderlei Verbindungen liessen sich leicht darstellen und sind im Nachstehenden beschrieben worden.

Das Dipropylaminoaceton ist, frisch destillirt, eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die allmählig braun wird, ohne indessen an Reinheit zu verlieren. Sie siedet unter gewöhnlichem Druck bei 188° C. unter geringer Bräunung. Sie löst sich in jedem Verhältniss in absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether. Sobald der Alcohol oder der Aether Wasser enthält, ist sie in diesen Lösungsmitteln nicht ohne Trübung löslich. In Wasser löst sie sich verhältnissmässig schwer. Sie wird auch nicht wie das Piperidoaceton aus der wässrigen Lösung beim Erwärmen milchig abgeschieden. Der Geruch ist stechend und stark basisch. Die Verbindung besitzt stark reducirende Eigenschaften, sie reducirt Fehling'sche Lösung und Silberlösung schon in der Kälte, sehr stark bei gelindem Erwärmen und liefert hierbei einen prachtvollen Silberspiegel. Das specifische Gewicht ist gleich 0,8337 bei einer Temperatur von 14° C.

Die Ausbeute beträgt 88% der berechneten Menge.

Analysen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1680 g Substanz gaben 0,4226 g Kohlensäure und 0,1864 g Wasser gleich 0,1153 g Kohlenstoff und 0,0207 g Wasserstoff.

Stickstoffbestimmung:

0,1570 g Substanz gaben bei 22° C. und 762 mm Barometerstand 12,3 ccm Stickstoff gleich 0,013971 g N.

Berechnet: für $C_9H_{19}NO$	Gefunden:
68,75 % C	68,60 % C
12,12 % H	12,33 % H
8,94 % N.	8,85 % N.

Salzsaures Salz des Dipropylaminoacetons.

$(C_3H_7)_2 . N . CH_2 . CO . CH_3 . HCl$.

Das salzsaure Salz wird erhalten, wenn man in die ätherische Lösung der Base trockene, gasförmige Salzsäure einleitet. Hierbei fällt das Salz in grossen, weisslichen Flocken aus, die sich sofort zusammenballen und zu Boden sinken. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man es in weissen, glänzenden Blättchen. Bei längerem Aufbewahren zieht es allmählig Feuchtigkeit an und zerfliesst alsdann. Es ist leicht löslich in Wasser und reichlich in verdünntem Alkohol. In absolutem Alkohol löst es sich weniger.

Analyse.

Chlorbestimmung:

0,1655 g Substanz gaben 0,0927 g Chlorsilber gleich 0,0306 g Chlor.

Berechnet: für $C_9H_{20}NOCl$	Gefunden:
18,31 % Cl.	18,49 % Cl.

Platindoppelsalz des Dipropylaminoacetons.

$[(C_3H_7)_2 . N . CH_2 . CO . CH_3 . HCl]_2 . PtCl_4$

Das Platindoppelsalz entsteht als ein fein krystallinischer Niederschlag, wenn man die salzsaure Lösung des Dipropylaminoacetons mit einer Lösung von Platinchlorid versetzt. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in

schönen, rothbraunen, nadelförmigen Krystallen. Dieselben sind leicht löslich in heissem Wasser und verdünntem Alkohol, weniger leicht in kaltem Wasser und absolutem Alkohol, garnicht in Aether. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 175°—176° C.

Analyse.

Platinbestimmung:

0,1199 g Substanz gaben 0,0320 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18}H_{40}N_2O_2Cl_6Pt$	
26,89 % Pt.	26,96 % Pt.

Golddoppelsalz des Dipropylaminoacetons.

$(C_3H_7)_2N.CH_2.CO.CH_3.HCl.AuCl_3$.

Das Golddoppelsalz fällt als öliger Niederschlag beim Versetzen der salzsauren Lösung des Dipropylaminoacetons mit einer Lösung von Goldchlorid. Der Niederschlag wird im Exsiccator schnell fest und bildet dann kleine, goldgelbe Blättchen, die man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigt. Die Blättchen werden bald unansehnlich und nehmen eine schmutzig graugrüne Farbe an. Das Golddoppelsalz löst sich ziemlich leicht in absolutem Alkohol, weniger in verdünntem Alkohol. Es ist schwer löslich in Wasser und spurenweise in Aether.

Es schmilzt bei 95°—96° C.

Analyse.

Goldbestimmung:

0,1311 g Substanz gaben 0,0495 g Gold.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_{20}NOCl_4Au$	
37,60 % Au.	37,76 % Au.

Jodmethylat des Dipropylaminoacetons.

$(C_3H_7)_2.N.CH_2.CO.CH_3.JCH_3$.

Das Jodmethylat entsteht durch einfache Addition

von Jodmethyl leicht beim directen Zusammenbringen der Componenten. Es bildet zuerst eine dickliche Flüssigkeit, die jedoch nach wenigen Augenblicken zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Man muss aber bei der Darstellung die Vorsicht gebrauchen, möglichst einen Ueberschuss von Jodmethyl zu vermeiden, da man sonst eine dicke, zähe Masse erhält, die auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen ist. Die Addition von Jodmethyl geht ziemlich energisch unter Wärmeentwickelung vor sich. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man das Jodmethylat in schönen, weissen Nadeln, die bei längerem Aufbewahren allmählig ein graues Aussehen bekommen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, in Aether ist es unlöslich. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether gefällt. Es schmilzt bei 234° C.

Analyse.

Jodbestimmung:

0,1350 g Substanz gaben 0,1125 g Jodsilber gleich 0,0571 g Jod.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{22}NOJ$	
42,42 % J.	42,30 % J.

Dipropylaminoacetoxim.

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!>\!N - CH_2 . C(NOH) . CH_3.$$

Zur Darstellung des Oxims wird eine concentrirte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit kohlensaurem Natrium bis zur Sättigung versetzt und die so erhaltene Flüssigkeit mit Dipropylaminoaceton kräftig durchgeschüttelt. Beim gelinden Erwärmen scheidet sich dann das Oxim als Oel auf der Oberfläche schwimmend ab. Es wird mit Aether ausgezogen und der Aether darauf verdunstet. Auf diese Weise erhält man eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, welche nicht zum Krystallisiren zu

bringen ist, auch bei längerem Stehen im evacuirten Exsiccator wird sie nicht fest. Die Analyse wurde mit dem im Exsiccator getrockneten Oele ausgeführt. Die Umsetzung geschieht nach folgender Gleichung:

$$(C_3H_7)_2N.CH_2.CO.CH_3 + NH_2.OH =$$
$$H_2O + (C_3H_7)_2.N.CH_2.C(NOH).CH_3.$$

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,2867 g Substanz gaben bei 18° C. und 751 mm Barometerstand 33,5 ccm Stickstoff gleich 0,0472685 g N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_{20}N_2O$	
16,31 % N.	16,49 % N.

Dipropylaminoacetonhydrazon.

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!>\!N - CH_2.C(N.NH.C_6H_5).CH_3.$$

Das Hydrazon konnte wie das Oxim im festen Zustande nicht erhalten werden. Es entsteht als eine dicke, braune Flüssigkeit, wenn man essigsaures Phenylhydrazin mit Dipropylaminoaceton schüttelt. Bei gelindem Erwärmen scheidet sich dann das Hydrazon auf der Oberfläche schwimmend ab. Es wird mit Aether ausgezogen und der Aether verdunstet. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$(C_3H_7)_2N.CH_2.CO.CH_3 + NH_2.NH.C_6H_5 =$$
$$H_2O + (C_3H_7)_2N.CH_2C(N.NH.C_6H_5).CH_3.$$

Die Analyse wurde mit dem im Exsiccator getrockneten Oele ausgeführt.

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,1081 g Substanz gaben bei 16° C. und 763 mm Barometerstand 15,6 ccm Stickstoff gleich 0,0182535 g N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{25}N_3$	
17,04 % N.	16,84 % N.

Dipropylaminoacetonsemicarbazon.

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>\!N-CH_2.C(N.NH.CO.NH_2).CH_3.$$

Zur Darstellung des Semicarbazons versetzt man eine concentrirte Lösung von salzsaurem Semicarbazid mit essigsaurem Natrium und schüttelt die Lösung mit Dipropylaminoaceton und erwärmt. Macht man nun das erhaltene Gemisch mit Natronlauge stark alkalisch, so fällt das Semicarbazon, das ja noch eine Base darstellt, in grossen, gelblichen, voluminösen Flocken aus. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Das Semicarbazon bildet ein weisses, fein krystallinisches Pulver. Es löst sich leicht in absolutem Alkohol, ziemlich in Wasser und verdünntem Alkohol, in Aether ist es unlöslich. Es schmilzt bei 110 ° C. Die Umsetzung geschieht nach folgender Gleichung:

$$(C_3H_7)_2.N.CH_2.CO.CH_3 + NH_2.NH.CO.NH_2 = H_2O + (C_3H_7)_2.N.CH_2.C(N.NH.CO.NH_2).CH_3.$$

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,0875 g Substanz gaben bei 14 ° C. und 764 mm Barometerstand 19,6 ccm Stickstoff gleich 0,02318484 g N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{22}N_4O$	
26,24 % N.	26,40 % N.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Dipropylaminoacetonjodmethylat und Spaltung der erhaltenen quaternären Base.

Methylpropylaminoaceton.

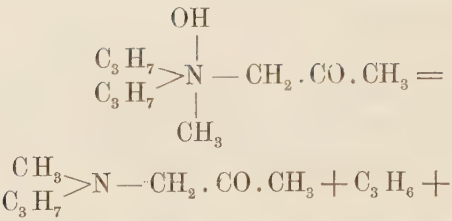
$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>\!N-CH_2.CO.CH_3.$$

Löst man das Jodmethylat des Dipropylaminoacetons in Alkohol und schüttelt diese Lösung mit der berechneten Menge frisch gefällten, feuchten Silberoxyds, so entsteht eine quaternäre Base, welche als Methyldipropylacetonylammoniumhydroxyd zu bezeichnen ist. Während A. W. von Hofmann die Umsetzung in Wasser ausführt, wurde es hier vorgezogen, in alkoholischer Lösung zu arbeiten. Auf diese Weise wurde einmal das starke Schäumen bei der Destillation vermieden, ferner eine bessere Ausbeute erzielt. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\begin{matrix} & & J & & \\ & & | & & \\ C_3H_7 & & & & \\ C_3H_7 & > & N-CH_2.CO.CH_3 & + & AgOH = \\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{matrix}$$

$$AgJ + \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>\!N-CH_2.CO.CH_3.$$

Man filtrirt nun die Flüssigkeit von dem Jodsilber ab und unterwirft das Filtrat der Destillation. Hierbei spaltet sich beim Erhitzen die Hydroxylgruppe mit einem Propylrest ab unter Bildung von Propylen und Wasser und das basische Destillat enthält dann Methylpropylaminoaceton. Die Spaltung erfolgt nach folgender Gleichung:



Die neu entstandene Base geht bei der Destillation theilweise mit dem Alkohol über. Man neutralisirt deshalb das Destillat mit Salzsäure, verdampft alsdann den Alkohol auf dem Wasserbade und macht durch Aetzkali die Base aus der salzsauren Lösung wieder frei. Nun zieht man dieselbe mit Aether aus, destillirt den Aether ab und trocknet den Rückstand einige Zeit über Kaliumkarbonat. Bei der Destillation geht alsdann die Base glatt bei 129 ° C. über.

Das Methylpropylaminoaceton ist frisch destillirt eine fast farblose Flüssigkeit, die sich allmählig gelb färbt. Sie besitzt einen stark basischen, an Pfeffermünze erinnernden Geruch, löst sich leicht in Alkohol und Aether, in Wasser ist sie ziemlich löslich. Die Base siedet bei 129 ° C. unter gewöhnlichem Druck.

Analysen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,0515 g Substanz gaben 0,1228 g Kohlensäure und 0,0542 g Wasser gleich 0,0335 g Kohlenstoff und 0,00602 g Wasserstoff.

Stickstoffbestimmung:

0,0676 g Substanz gaben bei 15 ° C. und 630 mm Barometerstand 8,1 ccm Stickstoff gleich 0,0072905 g N.

Berechnet: für $C_7H_{15}NO$	Gefunden:
65,09 % C	65,03 % C
11,65 % H	11,69 % H
10,88 % N.	10,79 % N.

Platindoppelsalz des Methylpropylaminoacetons.

$(CH_3 . C_3 H_7 . N . CH_2 . CO . CH_3 . HCl)_2 PtCl_4$.

Das Platindoppelsalz entsteht als fein krystallinischer Niederschlag beim Versetzen der salzsauren Lösung des Methylpropylaminoacetons mit Platinchlorid. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man es in schönen, rothbraunen Nadeln. Es ist schwer löslich in Wasser, leichter löst es sich in Alkohol, in Aether ist es unlöslich. Es schmilzt bei 169°—170° C.

Analyse.

Platinbestimmung:

0,0496 g Substanz gaben 0,0145 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14} H_{32} N_2 O_2 Cl_6 Pt$	
29,13 % Pt.	29,23 % Pt.

Einwirkung von Monochloraceton auf Diisobutylamin.

Diisobutylaminoaceton.

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!>\!N - CH_2 . CO . CH_3.$$

Monochloraceton wirkt auf Diisobutylamin in derselben Weise wie auf Dipropylamin, nur ist die Einwirkung hier keine so energische mehr. Es reagirt also ein Molekül Chloraceton mit zwei Molekülen Diisobutylamin unter Bildung von Diisobutylaminoaceton und salzsaurem Diisobutylamin nach der Gleichung:

$$2(C_4H_9)_2NH + CH_2Cl . CO . CH_3 =$$
$$(C_4H_9)_2 . N . CH_2 . CO . CH_3 + (C_4H_9)_2NH . HCl.$$

Die Darstellungsweise ist ebenfalls dieselbe, wie sie beim Dipropylaminoaceton beschrieben worden ist, doch ist es hier zweckmässig zur Beschleunigung der Darstellung das Diisobutylamin nur mit dem halben Volumen Aether zu verdünnen. Man lässt demnach zu 50 g mit dem nöthigen Aether verdünnten Diisobutylamin 18 g Monochloraceton allmählig hinzufliessen, und erhitzt, bis der Geruch des Chloracetons verschwunden ist. Auch hier beginnt die Reaction schon in der Kälte, doch wird die Umsetzung erst durch Erhitzen vollständig.

Nach dem Absaugen wird das Reactionsproduct mit Wasserdämpfen überdestillirt, das Destillat mit Aether ausgezogen und der Aetherauszug der Destillation unterworfen. Die Base geht zum grössten Theile etwas über 200 ° C. über und wird dann noch einige Zeit über Kaliumkarbonat getrocknet. Hierbei scheiden sich noch einzelne Krystalle von salzsaurem Diisobutylamin ab. Bei wiederholtem Destilliren geht die Base constant bei 206 °—207 ° C. über, und man erhält sie so analysenrein.

Auf diese Weise bekommt man aber auch nur die Hälfte des angewendeten Diisobutylamins als Diisobutylaminoaceton, während die andere Hälfte als salzsaures

Salz erhalten wird. Um nun alles Diisobutylamin in Diisobutylaminoaceton überzuführen, wurde folgender Versuch angestellt. In dem durch Einwirkung von Chloraceton auf Diisobutylamin erhaltenen Reactionsgemisch wurde aus dem salzsauren Diisobutylamin durch die berechnete Menge Alkali sofort wieder die Base frei gemacht und diese durch weiteres Chloraceton wiederum zur Hälfte in Diisobutylaminoaceton, zur Hälfte in salzsaures Salz übergeführt. Mit diesem letzteren wurde genau in derselben Weise verfahren u. s. f.

Auf diese Weise würde durch abwechselndes Hinzufügen von Chloraceton und Alkali alles Diisobutylamin in Diisobutylaminoaceton übergeführt werden müssen.

Zur Ausführung dieses Versuches wurden die von vornherein berechneten Mengen Kalilauge und Chloraceton in Büretten gefüllt, letzteres unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes, und nun abwechselnd die Hälfte Kalilauge und Chloraceton nach einander hinzugefügt, indem nach jeder Operation gewartet wurde, bis die Umsetzung des salzsauren Salzes mit Kalilauge und der freien Base mit Chloraceton vollendet war. Dies wurde fortgesetzt, bis alles Chloraceton und alle Aetzkalilösung verbraucht war, und es hätte so gerade auf Diisobutylaminoaceton neben Chlorkalium entstehen müssen.

$$(C_4H_9)_2NH + CH_2Cl.CO.CH_3 + KOH =$$
$$(C_4H_9)_2.CH_2.CO.CH_3 + KCl + H_2O.$$

Die Reaktion nahm jedoch nicht den gewünschten Verlauf. Nachdem das Reactionsgemisch mit Aether ausgezogen und der Aether abdestillirt war, ging fast der ganze Rest bei 139°—140° C., dem Siedepunkte des Diisobutylamins, über, nur ein ganz geringer Theil wurde bei 206°—207° C. fractionirt.

Das Diisobutylaminoaceton gleicht in allen seinen Eigenschaften im Wesentlichen dem Dipropylaminoaceton. Der Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes ist merkwürdigerweise derselbe, wie der der Dipropyl-Verbindung, aber

das salzsaure Salz ist hier nicht mehr hygroskopisch, desgleichen auch die von dieser Verbindung dargestellten bromwasserstoffsauren und jodwasserstoffsauren Salze. Von Ketonderivaten konnte auch nur das Semicarbazon in festem Zustande erhalten werden, während das Oxim und das Phenylhydrazon als Oele erhalten wurden und deshalb auch nicht weiter beschrieben worden sind.

Das Diisobutylaminoaceton ist frisch destillirt eine fast farblose Flüssigkeit, die sich allmählig gelb bis braun färbt, jedoch lange nicht in dem Masse wie das Dipropylaminoaceton. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 206°—207° C. Mit Aether und Alkohol ist die Base in jedem Verhältniss mischbar. Die Gegenwart von Wasser in diesen Lösungsmitteln wird sofort durch Trübung angezeigt. In Wasser ist die Base noch schwerer löslich wie die Dipropyl-Verbindung. Der Geruch ist höchst unangenehm. Das specifische Gewicht ist gleich 0,8735 bei 17° C. Das Diisobutylaminoaceton besitzt ebenfalls stark reducirende Eigenschaften, es reducirt Fehling'sche Lösung und Silberlösung unter Bildung eines prachtvollen Silberspiegels. Die Ausbeute beträgt etwa 90% der berechneten Menge.

Analysen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1340 g Substanz gaben 0,3495 g Kohlensäure und 0,1519 g Wasser gleich 0,0953 g Kohlenstoff und 0,0169 g Wasserstoff.

Stickstoffbestimmung:

0,1833 g Substanz gaben bei 13° C. und 759 mm Barometerstand 12,5 ccm Stickstoff gleich 0,01475375 g N.

Berechnet: für $C_{11}H_{23}NO$	Gefunden:
71,31% C	71,13% C
12,46% H	12,59% H
7,59% N.	8,01% N.

Platindoppelsalz des Diisobutylaminoacetons.

$[(C_4H_9)_2 . N . CH_2 CO . CH_3 . HCl]_2 . PtCl_4$.

Das Platindoppelsalz wird erhalten aus der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung der Base. Wenn man die Flüssigkeit etwas eindampft, so scheidet sich das Salz in kleinen Krystallen allmählig ab. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man es als feines gelbbraunes Krystallmehl. Es ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, weniger leicht löst es sich in absolutem Alkohol und garnicht in Aether. Es schmilzt bei 176°—177° C.

Analyse.

Platinbestimmung:

0,1234 g Substanz gaben 0,0307 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{22} H_{48} N_2 O_2 Cl_6 Pt$	
24,96 % Pt.	24,87 % Pt.

Golddoppelsalz des Diisobutylaminoacetons.

$(C_4H_9)_2 . N . CH_2 . CO . CH_3 . HCl . AuCl_3$.

Das Golddoppelsalz fällt als ölartiger Niederschlag, wenn man die salzsaure Lösung des Diisobutylaminoacetons mit Goldchlorid versetzt. Es wird schnell fest und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, breite, gelbe Nadeln. Es ist weitaus beständiger wie das Golddoppelsalz der Dipropyl-Verbindung, man kann es unverändert unbegrenzte Zeit aufbewahren. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser und spurenweise in Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 145° C.

Analyse.

Goldbestimmung:

0,0666 g Substanz gaben 0,0251 g Gold.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11} H_{24} NOCl_4 Au$	
37,54 % Au.	37,68 % Au.

Salzsaures Salz des Diisobutylaminoacetons.

$(C_4H_9)_2 . N . CH_2 . CO . CH_3 . HCl.$

Versetzt man das Diisobutylaminoaceton mit concentrirter, wässeriger Salzsäure, so entsteht das salzsaure Salz als dicker, weisser Krystallbrei unter starker Erwärmung. Man reinigt es, indem man von dem Krystallbrei absaugt, diesen in Wasser löst und in die Lösung gasförmige Salzsäure einleitet. Hierbei fällt das Salz in schönen, weissen Nadeln aus. Es löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, weniger in absolutem Alkokol. In Salzsäure ist es schwer löslich und unlöslich in Aether. Es ist nicht mehr hygroskopisch und schmilzt bei 276° C. Die Analysen aller dieser Halogenwasserstoff-Verbindungen liessen sich mit Leichtigkeit und mit guten Resultaten durch Titration mit Zehntel-Normal-Silberlösung und mit Kaliumchromat als Indicator ausführen und sind auch bei den folgenden Verbindungen dieser Art auf diese Weise ausgeführt worden.

Analyse.

Chlorbestimmmung:

0,1178 g Substanz gaben 0,0760 g Chlorsilber gleich 0,0188 g Chlor.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{24}NOCl$	
16,05 % Cl.	15,95 % Cl.

Bromwasserstoffsaures Salz des Diisobutylaminoacetons.

$(C_4H_9)_2 . N . CH_2 . CO . CH_3 . HBr.$

Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht als dicker, weisser Krystallbrei beim Versetzen des Diisobutylaminoacetons mit concentrirter wässeriger Bromwasserstoffsäure. Nach dem Absaugen desselben und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man es in schneeweissen, glänzenden Blättern. Es ist leicht löslich in Wasser und

verdünntem Alkohol, weniger in absolutem Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Es ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei 279° C. Die Analyse wurde durch Titration ausgeführt.

Analyse.

Brombestimmung:

0,2911 g Substanz verbrauchten 11,1 ccm Silberlösung gleich 0,2066 g Bromsilber gleich 0,0884 g Brom.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{24}NOBr$	
30,07 % Br.	30,37 % Br.

Jodwasserstoffsaures Salz des Diisobutylaminoacetons.

$(C_4H_9)_2 . N . CH_2 . CO . CH_3 . HJ.$

Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Versetzen des Diisobutylaminoacetons mit wässeriger Jodwasserstoffsäure als dicker, weisser Krystallbrei, der durch ausgeschiedenes Jod ein wenig braun gefärbt ist. Man löst ihn deshalb in Wasser, filtrirt und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. So dargestellt bildet das Salz schneeweisse, glänzende Schuppen. Es löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, weniger in absolutem Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Es ist nicht hygroscopisch, der Schmelzpunkt liegt bei 281° C. Die Analyse wurde durch Titration ausgeführt.

Analyse.

Jodbestimmung:

0,3113 g Substanz verbrauchten 10 ccm Silberlösung gleich 0,2587 g Jodsilber gleich 0,1265 g Jod.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{24}NOJ$	
40,53 % J.	40,64 % J.

Jodmethylat des Diisobutylaminoacetons.

$(C_4H_9)_2.N.CH_2.CO.CH_3.JCH_3$.

Das Jodmethylat entsteht mit grosser Energie und unter starker Erwärmung beim Zusammenbringen von Diisobutylaminoaceton und Jodmethyl. Es wird nach wenigen Augenblicken fest, indem es in kleinen, glänzenden Krystallen anschiesst. Man braucht nicht so sorgfältig darauf zu achten, dass ein Ueberschuss von Jodmethyl vermieden wird, wie dies bei der Dipropyl-Verbindung geschehen muss, da hier unter allen Umständen das Jodmethylat als fester Krystallbrei resultirt, von dem man das überschüssige Jodmethyl verdunsten kann. Das so erhaltene Product bildet schneeweisse, kleine glänzende Schuppen und ist direct analysenrein. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhält man grosse glänzende Blätter. Das Jodmethylat löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol. Es ist unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 288° C.

Analyse.

Jodbestimmung:

0,1911 g Substanz gaben 0,1413 g Jodsilber gleich 0,0763 g Jod.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{26}NOJ$	
40,02 % J.	39,92 % J.

Diisobutylaminoacetonsemicarbazon.

$(C_4H_9)_2.N.CH_2.C(N.NH.CO.NH_2).CH_3$.

Das Semicarbazon wird nach der bei der Dipropyl-Verbindung bereits näher beschriebenen Methode aus essigsaurem Semicarbazid und Diisobutylaminoaceton erhalten. Es scheidet sich auf Zusatz von Natronlauge als weisser, voluminöser Niederschlag ab. Derselbe lässt sich aus keinem Lösungsmittel in gut ausgebildeten Krystallen

erhalten, es resultirt vielmehr beim Umkrystallisiren immer ein mehr oder weniger mikrokrystallinisches Pulver. Das Semicarbazon ist löslich in Aether, Aceton, Benzol und Petroläther, mehr noch in Alkohol, in Wasser ist es schwer löslich. Es schmilzt bei 132 ° C.

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,0735 g Substanz gaben bei 14 ° C. und 769 mm Barometerstand 14,5 ccm Stickstoff gleich 0,0172666 g N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{26}N_4O$	
23,20 % N.	23,40 % N.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Diisobutylaminoacetonjodmethylat und Spaltung der erhaltenen quarternären Base.

Methylisobutylaminoaceton.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!>\!N - CH_2 . CO . CH_3 .$$

Nachdem es beim Dipropylaminoaceton gelungen war, eine Propylgruppe durch Methyl zu verdrängen, war auch beim Diisobutylaminoaceton zu erwarten, dass man auf dieselbe Weise eine Butylgruppe durch Methyl ersetzen und so das Methylbutylaminoaceton würde darstellen können. Zur Ausführung dieses Versuches verfährt man auf die bei der Propyl-Verbindung näher beschriebene Weise. Man schüttelt die alkoholische Lösung des Jodmethylats mit der berechneten Menge frisch gefällten, feuchten Silberoxyds und filtrirt vom Jodsilber ab. Man muss hierbei beachten, dass das Silberoxyd einige Zeit auf das Jodmethylat einwirken muss, weil sonst die Herausnahme des Jods aus dem Jodmethylat keine vollständige ist. Das Filtrat enthält alsdann die neue quaternäre Ammoniumbase, welche in diesem Falle als Methyldiisobutylacetonylammoniumhydroxyd anzusprechen ist und nach folgender Gleichung entsteht:

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!>\!\overset{\overset{J}{|}}{N}\!\underset{\underset{CH_3}{|}}{} - CH_2 . CO . CH_3 + Ag\,OH =$$

$$Ag\,J + \begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!>\!\overset{\overset{OH}{|}}{N}\!\underset{\underset{CH_3}{|}}{} - CH_2 . CO . CH_3 .$$

Diese wird bei der Destillation gespalten und liefert Butylen und Wasser sowie die neue tertiäre Base, das Methylbutylaminoaceton.

$$C_4H_9 > N(OH)(CH_3) - CH_2 . CO . CH_3 = H_2O +$$
$$C_4H_9$$

$$C_4H_8 + \begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \end{matrix} > N - CH_2 . CO . CH_3 .$$

Letzteres wird, nachdem das Destillat, welches also die Base in alkoholischer Lösung enthält, mit Salzsäure neutralisirt und der Alkohol verdunstet ist, mit Aetzkali wieder in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgezogen und alsdann der Aether verdunstet. Trocknet man nun den Rückstand einige Zeit über Kaliumkarbonat und unterwirft ihn dann der Destillation, so geht die neue Base bei 154 °—155 ° C. über.

Das Methylisobutylaminoaceton ist, frisch destillirt, fast farblos, es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 154 ° bis 155 ° C. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in jedem Verhältniss, in Wasser ist es schwer löslich. Der Geruch ist nicht so unangenehm wie der des Diisobutylaminoacetons.

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,1001 g Substanz gaben bei 14 ° C. und 761 mm Barometerstand 8,6 ccm Stickstoff gleich 0,01012252 g N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_8H_{17}NO$	
9,82 % N.	10,09 % N.

Platindoppelsalz des Methylisobutylaminoacetons.

$(CH_3C_4H_9 . N . CH_2CO . CH_3 . HCl)_2 PtCl_4$.

Das Platindoppelsalz entsteht beim Versetzen der salzsauren Lösung des Methylbutylaminoacetons mit Platinchlorid. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, rothbraunen Nadeln. Es löst sich leicht in

Alkohol, weniger in Wasser, in Aether ist es sehr schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 149° bis 150° C. Es schmilzt also um 20 Grad niedriger wie das Platinsalz des Methylpropylaminoacetons.

Analyse.

Platinbestimmung:

0,1776 g Substanz gaben 0,0501 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{36}N_2O_2Cl_6Pt$	
27,96 % Pt.	28,21 % Pt.

Einwirkung von Monochloraceton auf Diisoamylamin.

Diisoamylaminoaceton.

$$\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\!\!>\!N - CH_2 . CO . CH_3.$$

Die Reaction zwischen Monochloraceton und Diisoamylamin verläuft in eben derselben Weise, wie sie bereits bei den entsprechenden Dipropyl- und Dibutyl-Verbindungen besprochen worden ist. Da das Amin mit dem Chloraceton schon etwas träge reagirt, so ist es zweckmässig, bei der Darstellung nur wenig Aether zur Verdünnung des Diisoamylamins anzuwenden. Den Aether ganz fortzulassen, ist auch nicht rathsam, da sich dann beim Erwärmen eine feste, unbewegliche Krystallmasse bildet, welche die völlige Umsetzung erschwert. Diese vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$2\,(C_5H_{11})_2NH + CH_2 . Cl . CO . CH_3 =$$
$$(C_5H_{11})_2N . CH_2 . CO . CH_3 + (C_5H_{11})_2NH . HCl.$$

Zur Darstellung lässt man zu 50 g Diisoamylamin allmählig 14,7 g Monochloraceton hinzufliessen und verfährt dann weiter in der bereits bekannten Weise. Nachdem man im Dampfstrom destillirt, die Base mit Aether aufgenommen und den Aether abdestillirt hat, enthält dieselbe neben Wasser noch beträchtliche Mengen von salzsaurem Diisoamylamin, welches sich nach kurzer Zeit abscheidet und welches hier, wie es scheint, in Folge der schwächer basischen Eigenschaften des Diisoamylamins beim Destilliren mit Wasserdämpfen in grösserer Menge mit übergeht. Man trocknet deshalb das erhaltene Product längere Zeit über Kaliumcarbonat, bis es gänzlich wasserfrei ist. Hierbei scheidet sich auch sämmtliches salzsaure Salz ab, und man erhält, wenn man von diesem abfiltrirt, die Verbindung auf diese Weise analysenrein. Sie geht alsdann bei der Destillation constant bei 219° bis 220° C. über.

Das so gewonnene Diisoamylaminoaceton ist, frisch destillirt, eine farblose Flüssigkeit, die sich allmählig gelb bis braun färbt, ohne indess an Reinheit zu verlieren. Die Halogenwasserstoff-Verbindungen entstehen hier schon auf Zusatz von verdünnten Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren zu der Base, sie bilden schön ausgebildete Krystalle und lösen sich bereits leichter in Alkohol wie in Wasser. Ein Platin- und ein Golddoppelsalz bildet das Diisoamylaminoaceton nicht. Wenn man die salzsaure Lösung desselben mit Platinchlorid oder mit Goldchlorid versetzt, so werden letztere reducirt, und man erhält das salzsaure Salz. Versetzt man die Base direct mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid oder Goldchlorid, so werden diese zwar nicht reducirt, aber man erhält ebenfalls nur salzsaures Salz. Von den Ketonderivaten konnte auch hier das Phenylhydrazon in festem Zustande nicht erhalten werden, während es gelang, neben dem Semicarbazon auch das Oxim krystallisirt darzustellen.

Das Diisoamylaminoaceton mischt sich in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether, in Wasser löst es sich schwer. Es ist hierin noch schwerer löslich wie die beiden entsprechenden Propyl- und Butyl-Verbindungen, und demgemäss erschwert sich auch die Löslichkeit in Alkohol und Aether mit zunehmendem Wassergehalt derselben. Es siedet bei 219° — 220° C. unter gewöhnlichem Druck. Die Reductionsfähigkeit ist noch grösser wie bei den voraufgegangenen entsprechenden Verbindungen, es werden ausser Fehling's Lösung und Silberlösung auch die Lösungen des Platinchlorids und Goldchlorids reducirt. Der Geruch der Base ist höchst unangenehm basisch und verräth die vorhandenen Amylgruppen. Das specifische Gewicht ist gleich 0,8911 bei einer Temperatur von 17° C. Die Ausbeute beträgt etwa 85 % der berechneten Menge.

Analysen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1410 g Substanz gaben 0,3783 g Kohlensäure und

0,1635 g Wasser gleich 0,1032 g Kohlenstoff und 0,0182 g Wasserstoff.

Stickstoffbestimmung:

0,1634 g Substanz gaben bei 12° C. und 765 mm Barometerstand 9,2 ccm Stickstoff, gleich 0,010994 g N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{27}NO$	
73,20 % C	73,11 % C
12,70 % H	12,88 % H
6,59 % N.	6,67 % N.

Salzsaures Salz des Diisoamylaminoacetons.

$(C_5H_{11})_2.N.CH_2.CO.CH_3.HCl.$

Das salzsaure Salz entsteht hier schon auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der Base als ein weisser Krystallbrei. Die ganze Masse wird sofort fest unter starker Erwärmung. Löst man dieselbe in Wasser und leitet in die Lösung gasförmige Salzsäure, so fällt das Salz in prachtvollen, glänzenden Blättern aus. Es löst sich in Wasser, leichter noch in Alkohol. In Salzsäure ist es schwer löslich und unlöslich in Aether. Es schmilzt erst über 290° C., der genaue Schmelzpunkt wurde nicht bestimmt. Die Chlorbestimmung wurde durch Titration ausgeführt.

Analyse.

Chlorbestimmung:

0,2213 g Substanz verbrauchten 9 ccm Silberlösung gleich 0,1285 g Chlorsilber gleich 0,0319 g Chlor.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{28}NOCl$	
14,23 % Cl.	14,41 % Cl.

Bromwasserstoffsaures Salz des Diisoamylaminoacetons.

$(C_5H_{11})_2.N.CH_2.CO.CH_3.HBr.$

Das bromwasserstoffsaure Salz wird durch Versetzen von Diisoamylaminoaceton mit wässeriger Bromwasserstoff-

säure als eine weisse, breiförmige Masse erhalten, welche auf einer Thonplatte im Exsiccator bald fest und hart wird. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in grossen, schönen, weissen, glänzenden Blättern. Es löst sich in Wasser, weit leichter noch in Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Es schmilzt erst über 290 ° C.; genau wurde der Schmelzpunkt nicht festgestellt. Die Brombestimmung wurde durch Titration ausgeführt.

Analyse.

Brombestimmung:

0,2664 g Substanz verbrauchten 9,1 ccm Silberlösung, gleich 0,1713 g Bromsilber gleich 0,0733 g Brom.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{28}NOBr$	
27,21 % Br.	27,51 % Br.

Jodwasserstoffsaures Salz des Diisoamylaminoacetons.

$(C_5H_{11})_2 . N . CH_2 . CO . CH_3 . HJ.$

Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht auf Zusatz von wässriger Jodwasserstoffsäure zu Diisoamylaminoaceton als eine butterweiche, breiige, weisse Masse, welche im Exsiccator auf einer Tonplatte getrocknet, hart und fest wird. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in schönen, weissen, glänzenden Schuppen. Es ist löslich in Wasser, weit leichter in Alkohol, in Aether ist es unlöslich. Der Schmelzpunkt, welcher erst über 290 ° C. liegt, wurde nicht genau bestimmt. Die Jodbestimmung wurde durch Titration ausgeführt.

Analyse.

Jodbestimmung:

0,2834 g Substanz verbrauchten 8,3 ccm Silberlösung, gleich 0,1948 g Jodsilber, gleich 0,1049 g Jod.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{28}NOJ$	
37,24 % J.	37,01 % J.

Jodmethylat des Diisoamylaminoacetons.

$(C_5H_{11})_2 . N . CH_2 . CO . CH_3 . JCH_3$.

Jodmethyl und Diisoamylaminoaceton wirken äusserst lebhaft auf einander ein. Ein etwaiger Ueberschuss von Jodmethyl ist auch hier nicht hinderlich, derselbe verdunstet in Folge der stark auftretenden Wärme sofort und es resultirt immer ein dicker Krystallbrei. Dieser bildet nach dem Trocknen im Exsiccator kleine, weisse, glänzende Schuppen, welche vollkommen analysenrein sind. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhält man sie in grossen, glänzenden Blättern. Das Jodmethylat löst sich leicht in Wasser und Alkohol, es ist unlöslich in Aether. Es schmilzt erst über 290°, der Schmelzpunkt wurde nicht genau bestimmt.

Analyse.

Jodbestimmung:

0,1223 g Substanz gaben 0,0816 g Jodsilber, gleich 0,0440 g Jod.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{30}NOJ$	
36,14 % J.	35,97 % J.

Diisoamylaminoacetoxim.

$(C_5H_{11})_2 . N . CH_2 . C(NOH) . CH_3$.

Das Oxim wird nach der bei dem Dipropylaminoaceton beschriebenen Methode durch Versetzen des Diisoamylaminoacetons mit einer concentrirten, mit Natriumcarbonat gesättigten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin erhalten. Die Umsetzung geschieht nach folgender Gleichung:

$$(C_5H_{11})_2 . N . CH_2 . CO . CH_3 + NH_2OH =$$
$$(C_5H_{11})_2 . N . CH_2 . C(NOH) . CH_3 + H_2O.$$

Das Oxim scheidet sich als gelblicher, voluminöser Niederschlag ab. Durch Trocknen und Umkrystallisiren aus

Alkohol erhält man es in kleinen, weissen, glänzenden Blättchen. Das Oxim löst sich leicht in Alkohol, in Wasser ist es unlöslich, etwas löslich in Aceton, Benzol, Petroläther und kaum löslich in Aether. Der Schmelzpunkt liegt erst über 290 ° C. und wurde nicht genau festgestellt.

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,1051 g Substanz gaben bei 11 ° C. und 762 mm Barometerstand 10,9 ccm Stickstoff, gleich 0,01303204 g N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{28}N_2O$	
12,32 % N.	12,37 % N.

Diisoamylaminoacetonsemicarbazon.

$(C_5H_{11})_2 . N . CH_2 . C(N . NH . CO . NH_2)CH_3.$

Das Semicarbazon entsteht nach der bereits angegebenen Methode aus Diisoamylaminoaceton und essigsaurem Semicarbazid auf Zusatz von Natronlauge. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$(C_5H_{11})_2 . N . CH_2 . CO . CH_3 + NH_2 . NH . CO . NH_2 =$$
$$(C_5H_{11})_2 . N . CH_2 . C(N . NH . CO . NH_2) . CH_3 + H_2O.$$

Das Semicarbazon scheidet sich als weisser, flockiger Niederschlag ab. Nach dem Trocknen desselben erhält man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ein mehr oder weniger mikrokrystallinisches Pulver. Schön ausgebildete Krystalle konnten auch hier aus keinem Lösungsmittel erzielt werden. Das Semicarbazon löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol und Aether, weniger in Petroläther. In Wasser ist es schwer löslich, es wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 166 ° C.

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,0886 g Substanz gaben bei 11 ° C. und 764 mm Barometerstand 15,6 ccm Stickstoff, gleich 0,01870128 g N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{30}N_4O$	
20,79 % N.	21,07 % N.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Diisoamylaminoacetonjodmethylat und Spaltung der erhaltenen quaternären Base.

Methylisoamylaminoacetonjodmethylat.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\!\!>\!N-CH_2.CO.CH_3.$$

Bei dem Dipropyl- und Dibutylaminoaceton wurde bei der Einführung des Methyls für eine Propylgruppe resp. eine Butylgruppe das abgespaltene Propylen oder Butylen nicht nachgewiesen, da dieselben gasförmig entwichen. Dagegen gelang es, das abgespaltene Amylen, welches ja bereits eine bei 35 ° C. siedende Flüssigkeit ist, zu isoliren.

Der Versuch wurde in der bereits bekannten Weise ausgeführt. Die durch Entjodung des Diisoamylaminoacetonjodmethylats mit feuchtem Silberoxyd erhaltene quaternäre Base, welche als Methyldiisoamylacetonylammoniumhydroxyd anzusprechen ist, wird bei der Destillation gespalten in Methylamylaminoaceton, Amylen und Wasser.

$$\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\!\!>\!\overset{\overset{J}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}}-CH_2.CO.CH_3 + AgOH =$$

$$AgJ + \begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\!\!>\!\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}}-CH_2.CO.CH_3$$

$$\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\!\!>\!\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}}-CH_2.CO.CH_3 = H_2O + C_5H_{10}$$

$$+ \begin{matrix} CH_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\!\!>\!N-CH_2.CO.CH_3.$$

Die Spaltungsproducte der quaternären Base wurden bei der Destillation in zwei Fractionen aufgefangen. Die unter 100 ° C. übergehenden Antheile wurden mit Salzsäure neutralisirt und der Alkohol abdestillirt. Das Destillat vermochte in ziemlicher Menge Brom zu entfärben und liess damit auf das Vorhandensein von Amylen schliessen. Die über 100 ° C. erhaltene Fraction bestand aus Wasser und einer darauf schwimmenden Oelschicht. Diese wurde ebenfalls mit Salzsäure neutralisirt, durch welche die Oelschicht bedeutend verringert wurde. Der Rest der letzteren wurde mit Aether ausgezogen und dieser Aetherauszug zeigte die Eigenschaft, beträchtliche Mengen von Brom zu entfärben, ein Verhalten, welches ebenfalls mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Amylen schliessen liess. Die ätherische Lösung, welche nun also das Amylenbromid enthielt, wurde mit der zuerst erhaltenen alkoholischen Lösung von Amylenbromid vereinigt, mit Natronlauge vom überschüssigen Brom befreit und, um das Amylen noch deutlicher nachzuweisen, der Destillation unterworfen. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Alkohols ging der Rest mit Spuren von Wasser bei ungefähr 110 ° C. über. (Nach Beilstein sieden die verschiedenen Amylenbromide bei 100 °—120 ° C.) Da die erhaltene Flüssigkeit auch den Geruch des Amylenbromids besass, so konnte man hiernach bestimmt annehmen, dass in dem Spaltungsproduct das Amylen vorlag. Zugleich konnte man hieraus ersehen, dass die Spaltung der quaternären Base hauptsächlich erst über 100 ° C. erfolgt, sonst hätte sich bei dem niedrigen Siedepunkt des Amylens dieses nicht zum grössten Theil in der über 100 ° C. erhaltenen Fraction finden können.

Die beiden erhaltenen salzsauren Lösungen der neuen tertiären Base wurden vereinigt und aus ihnen in der bekannten Weise das Methylamylaminoaceton isolirt. Dasselbe geht nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers bei 175 °—176 ° C. über.

Die erhaltene Base ist eine farblose Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Druck bei 175°—176° C. siedet. Sie mischt sich in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether, in Wasser ist sie schwer löslich. Der Geruch ist nicht so widerwärtig wie der des Diisoamylaminoacetons.

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

0,1264 g Substanz gaben bei 11° C. und 763 mm Barometerstand 9,5 ccm Stickstoff gleich 0,0112734 g N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_{19}NO$	
8,94 % N.	8,86 % N.

Platindoppelsalz des Methylamylaminoacetons.

$(CH_3 . C_5H_{11} . N . CH_2 . CO . CH_3 . HCl)_2 PtCl_4$.

Das Platindoppelsalz wird erhalten durch Versetzen der salzsauren Lösung des Methylamylaminoacetons mit Platinchlorid und krystallisirt aus Alkohol in kleinen feinen Nadeln. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und schmilzt bei 139°—140° C.

Analyse.

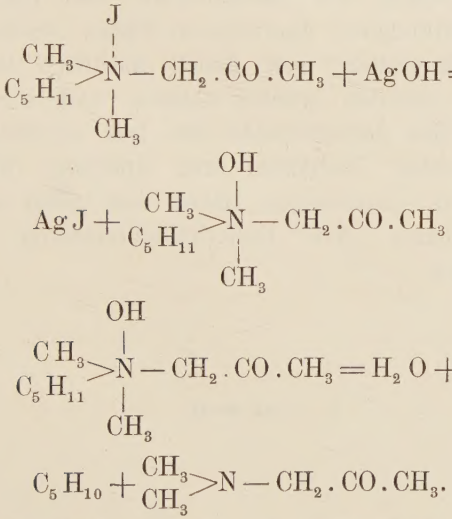
Platinbestimmung:

0,1164 g Substanz gaben 0,0312 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18}H_{40}N_2O_2Cl_6Pt$	
26,89 % Pt.	26,80 % Pt.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Methylisoamylaminoacetonjodmethylat und Spaltung der erhaltenen quaternären Base.

Die in den dargestellten disubstituirten Aminoacetonen mit zwei gleichen, höheren Radikalen überall gelungene Verdrängung von je einem dieser höheren Alkyle durch ein Methyl gab Veranlassung zu einem Versuch, auch das zweite Alkyl in Gestalt von Alkylen abzuspalten und durch Methyl zu ersetzen und so zu dem schon bekannten Dimethylaminoaceton zu gelangen. Dieser Versuch wurde mit dem erhaltenen Methylamylaminoaceton in der bekannten Weise ausgeführt. Das Jodmethylat dieser Base wurde mit feuchtem Silberoxyd entjodet und die erhaltene quaternäre Base, in diesem Falle also ein Dimethylisoamylacetonylammoniumhydroxyd, bei der Destillation gespalten.



Das Destillat, welches also als Spaltungsproducte Amylen, Wasser und Dimethylaminoaceton enthalten musste, wurde mit Salzsäure neutralisirt und darauf der

Alkohol und das Amylen, auf dessen Nachweis hier nicht weiter eingegangen wurde, abdestillirt. Der Rückstand wurde mit Aetzkali versetzt, mit Aether ausgezogen, über Kaliumkarbonat getrocknet und dann der Destillation unterworfen. Nach dem Abdestilliren des Aethers ging die neue Base bei ungefähr 121°—123° C. über. Bei der geringen Menge, welche erhalten wurde, konnte man nicht erwarten, dass der angegebene Siedepunkt des Dimethylaminoacetons von 123° C. genau würde innegehalten werden können. Es genügte jedenfalls dies sowie das aus der neuen Base dargestellte Platindoppelsalz, welches bei langsamem Erhitzen genau den angegebenen Schmelzpunkt von 176° C. besass, um mit Sicherheit annehmen zu können, dass die Spaltung in der gewünschten Weise verlaufen war und das Dimethylaminoaceton vorlag.

Man ersieht also hieraus, dass aus den disubstituirten Aminoacetonen mit zwei gleichen, höheren Radikalen durch Entjodung der Jodmethylate und Spaltung der daraus entstandenen quaternären Basen solche mit gemischten Radikalen, von denen natürlich immer eins Methyl ist, erhalten werden können, und durch weitere Entjodung der Jodmethylate der neu erhaltenen Basen mit gemischten Radikalen und Spaltung der daraus entstandenen quaternären Basen aus allen schliesslich als Endproduct das Dimethylaminoaceton gewonnen werden kann.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, als meinem hochverehrten Lehrer, sowie Herrn Dr. R. Störmer für seine freundliche und wirksame Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.